

**DIARYLETHENE-BASED COMPOUND**

Patent Number: JP3261782  
Publication date: 1991-11-21  
Inventor(s): IRIE MASAHIRO; others: 04  
Applicant(s):: KANEBO LTD  
Requested Patent: ☐ JP3261782  
Application Number: JP19900061749 19900313  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C07D333/54 ; C07D333/64 ; C07D495/04 ; G03C1/73  
EC Classification:  
Equivalents: JP2758689B2

**Abstract**

NEW MATERIAL: A compound expressed by formula I (n is 2-5; R<1> and R<2> are  $\geq 2$ C aliphatic hydrocarbon or alkoxy; R<3> to R<10> are H or aliphatic hydrocarbon).

EXAMPLE: 1,2-Bis-(2-methoxy-3-benzothieryl)-3,3,4,4,5,5-hexafluorocyclopentene.

USE: Suitable as an optical recording material, etc., having photochromism and excellent in thermal stability, repeated durability, sensitivity, etc., in a colored state.

PREPARATION: A cycloperfluoroalkene derivative expressed by formula II is reacted with lithiobenzothiophene derivatives expressed by formulas III and IV.

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-261782

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑥ 公開 平成3年(1991)11月21日  
 C 07 D 333/54 7822-4C  
 333/64 7822-4C  
 495/04 1 0 1 8415-4C  
 G 03 C 1/73 5 0 3 8910-2H  
 // C 09 K 9/02 B 8930-4H  
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

④ 発明の名称 ジアリールエテン系化合物

⑦ 特 願 平2-61749

⑧ 出 願 平2(1990)3月13日

⑨ 発 明 者 入 江 正 浩 福岡県春日市春日公園1丁目29番地  
 ⑩ 発 明 者 梶 澤 誠 大阪府大阪市浪速区下寺1丁目5番5号  
 ⑪ 発 明 者 角 谷 律 夫 大阪府大阪市都島区友浜町2丁目12番21-304号  
 ⑫ 発 明 者 佐 用 浩 一 兵庫県神戸市灘区福住通8丁目2番17号  
 ⑬ 発 明 者 堀 川 幸 夫 大阪府松原市柴垣1丁目27番12号  
 ⑭ 出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

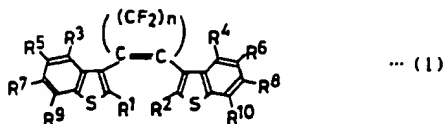
## 明 細 書

## 1. 発 明 の 名 称

ジアリールエテン系化合物

## 2. 特 許 請 求 の 範 囲

下記一般式(1)にて示されるジアリールエテン系化合物



ただし、式中  $n$  は 2 ~ 5 の整数を要す。

$R^1, R^2$  は炭素数 2 以上の脂肪族炭化水素基又はアルコキシ基を要す。 $R^3 \sim R^{10}$  は水素原子又は脂肪族炭化水素基を要す。

## 3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規なジアリールエテン系化合物に係り、更に詳細には、フォトリソミック性を有し、光記録材料等に好適なジアリールエテン系化合物

に関する。

(従来の技術)

近年、記録、記憶材料、複写材料、調光料、印刷感光体、レーザ用感光体、マスキング材料、光量計あるいは表示材料に利用される光照射により可逆的に色相変化する種々のフォトリソミック性を有する化合物が提案されている。

例えば、それらのフォトリソミック化合物としてベンゾスピロピラン類、ナフトオキサジン類、フルギド類、ジアゾ化合物あるいはジアリールエテン類等の化合物が提案されている。

そして、このようなフォトリソミック化合物を可逆的な光記録材料に応用するためには特に次のような性能が要求される。すなわち、(1) 記録の安定性、(2) 繰り返し耐久性、(3) 高い感度、(4) 半導体レーザ感受性等である。ところが、前記既存のフォトリソミック化合物は、一般に着色状態又は消色状態のどちらか一方が熱的に不安定であり、室温に於いても数時間以内により安定な状態に戻るため、記録の安定性が確保できないとい

う欠点を有している。

又、光照射による二つの状態が熱的には比較的安定なものとして、フルギド類やジアリールエテン類が知られているが、記録材料に応用するには安定性が不十分であり、更に繰り返し耐久性に劣るという欠点があり、未だ光記録材料として十分満足な性能を有するフォトクロミック化合物がないのが現状である。

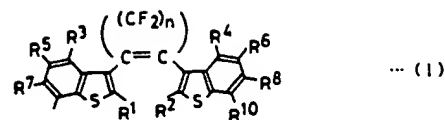
(発明が解決しようとする課題)

本発明は、このような事情に鑑み、なされたものであって、その目的とするところは、着色状態の熱安定性、繰り返し耐久性、あるいは感度等フォトクロミック材料として優れた特性を有するジアリールエテン系化合物を提供するにある。

(課題を解決するための手段)

上述の目的は下記一般式(1)にて示されるジアリールエテン系化合物により達成される。

(以下余白)



ただし、式中  $n$  は 2 ~ 5 の整数を表わす。  
 $\text{R}^1, \text{R}^2$  は炭素数 2 以上の脂肪族炭化水素基又はアルコキシ基を表わす。 $\text{R}^3 \sim \text{R}^{10}$  は水素原子又は脂肪族炭化水素基を表わす。

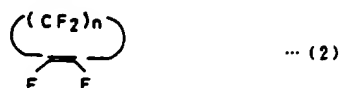
次に、本発明を詳しく説明する。

本発明のジアリールエテン系化合物は、前記一般式(1)で表わされるものであり、 $n$  は 2 ~ 5 の整数で、二重結合と共同して、4 ~ 7 員環の環状構造を有する、中でも  $n$  が 3 又は 4 の 5 又は 6 員環が特に好ましいフォトクロミック特性を示す。 $\text{R}^1, \text{R}^2$  は炭素数 2 以上の脂肪族炭化水素基又はアルコキシ基を表わすが、エチル基、プロピル基、シアノ基又はメトキシ基が好ましい。 $\text{R}^3 \sim \text{R}^{10}$  は水素原子又は脂肪族炭化水素基である。

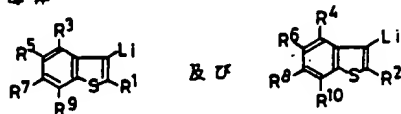
本発明のジアリールエテン系化合物は種々の方

法により製造可能であるが、例えば次のような方法で製造される。

即ち、下記一般式(2)



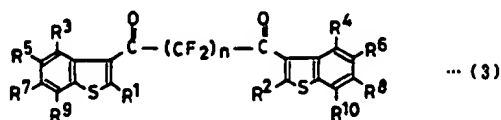
で示されるシクロパーフルオロアルケン誘導体 ( $n$  は 2 ~ 5 の整数) とリチオベンゾチオフェン誘導体



( $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$  は前記に同じ)

を反応させる方法。

下記一般式(3)

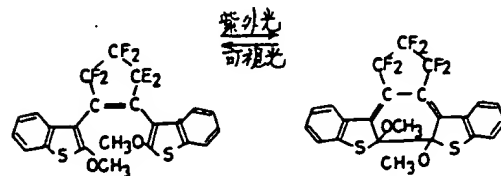


(式中、 $n$ 、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{10}$  は前記に同じ)

にて示されるジケトン化合物を低原子価チタンを用いて、分子内でカルボニル基同志を還元カップリングする方法。

などがある。

本発明のジアリールエテン系化合物は、その一例として 1,2-ビス-(2-メトキシ-3-ベンゾチエニル)-3,3,4,4,5,5-ヘキサフルオロシクロペンテンの例について説明すると、下記(4)式のように紫外光を吸収すると閉環体に変化して赤紫色になる。



また、この閉環体に可視光を照射すると、元の開環体に戻り、消色する。

本発明のジアリールエテン系化合物は、着色状態も消色状態も熱的安定性が高く、長期間変化せ

ず、良好に保持される。

又、着消色の繰り返し耐久性や感度にも優れ、可逆的な光情報記録材料に有利に使用することができる。

本発明の新規ジアリールエテン系フォトリソグロミク化合物を含有する記録層を利用した本発明の光記録材料は、公知の方法で容易に得ることができる。

例えば、本発明のジアリールエテン系化合物を、公知の蒸着法により、適当な基板上に蒸着する方法、

本発明のジアリールエテン系化合物を、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリメチルメタクリル酸樹脂、ポリカーボネイト樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等の樹脂バインダーと共に、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、四塩化炭素、クロロホル

ム等の溶媒に分散又は溶解させて、適当な基板上に塗布する方法、

本発明のジアリールエテン系化合物を前記のような溶媒に溶解し、ガラスセル等に封入する方法、等により、記録層を形成することによって、光記録材料とすることができる。

#### (発明の効果)

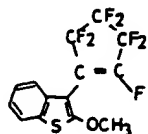
以上のように、本発明のジアリールエテン系化合物は、熱安定性に優れ、かつ着消色の繰り返し耐久性の良好なフォトリソグロミク性を有するとともに、着色・消色の感度が高く、これを用いれば性能の優れた可逆的光記録材料を得ることができる。

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

#### 実施例 1

2個の100mlの2つ口フラスコをガラス管で接続したものを反応容器として使用した。一方のフラスコに2-メトキシベンゾチオフェン1.52g(10mmol)とジエチルエーテル

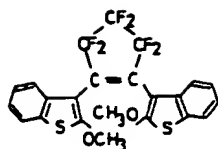
50mlを入れ、窒素気流下で-78℃に冷却後、n-ブチルリチウムヘキサン溶液10mmolを滴下し、10分間攪拌した。もう一方のフラスコに入れたパーフルオロシクロペンテン1.34ml(10mmol)のジエチルエーテル20mlの溶液に、連結管を通して、上で反応させた溶液を10回に分け、5分の間隔で移し、1時間反応させた後、2時間かけて室温に戻しながら攪拌した。反応終了後、1規定の塩酸10mlを加えた。その後、ジエチルエーテルで2回抽出し、エーテル層を集め乾燥後、エーテルを留去した。反応生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーを用いて分離、精製した結果、下記構造式の化合物1.35g(収率38%)を得た。



容量100mlの2つ口フラスコに2-メトキ

シベンゾチオフェン0.46g(3mmol)とTHF30ml、ヘキサン7.5mlを入れ、窒素気流下で-100℃に冷却後、n-ブチルリチウムヘキサン溶液3mmolを滴下し5分間攪拌した。次に上記で得た3-(1-パーフルオロペンチル)-2-メトキシベンゾチオフェン1.07g(3mmol)のエーテル溶液10mlを滴下し、1時間攪拌した後、2時間かけて室温に戻しながら攪拌した。反応終了後、1規定の塩酸20mlを加えた。その後、ジエチルエーテルで2回抽出し、エーテル層を集め、乾燥後エーテルを留去した。反応生成物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーを用いて分離、精製した結果、下記構造式のジアリールエテン類0.61g(収率51%)を得た。なお、生成物の同定は、核磁気共鳴スペクトル、赤外吸収スペクトル、質量分析スペクトルにより行った。(以下、生成物の同定は、これと同様にして行った。)

(以下省略)



分析値：

(I)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 中)

$\delta$  3.61 (s, 6H) 7.14 ~ 7.30  
(m, 4H) 7.52 ~ 7.56 (m, 4H)

(II) MS (m/e) 476 ( $\text{M}^+$ )

(III) 元素分析

実測値	C	29.5%	H	55.08%
	N	0.03%		
計算値	C	28.2%	H	55.20%
	N	0.00%		

フォトクロミック性：

上記で合成した化合物をテトラヒドロフランに  $10^{-3}$  モル/ℓ になるように溶解して得た透明な溶液を  $1\text{cm} \times 1\text{cm} \times 4\text{cm}$  の石英ガラスセル

100 W 水銀灯により紫外光を30秒間照射し全面着色状態にした。得られた着色状態の吸収スペクトルの560 nmにおける吸光度は0.333であった。次にこの着色状態の記録層にカットフィルターを装着した100 W 水銀灯により400 nm以上の可視光を30秒間照射したところただちに消色し、この記録層の吸収スペクトルの吸光度は0.050に戻った。この紫外光、可視光の交互の照射により着色消色を1サイクルとして、繰り返し耐久性試験を行った。この結果を第2図に示した。第2図に示すように200回繰り返した時点での吸収スペクトルの560 nmの吸光度は消色状態で0.058、着色状態で0.318であった。1,000回繰り返した後も消色状態が0.064、着色状態が0.300と優れた繰り返し耐久性を有していた。

保存安定性：

繰り返し耐久性で使用したものと同様にして作製した記録層の2枚のうち一方を紫外光により着色し、他方を未着色のまま、アルミホイルで遮光

に封入し、これにガラスフィルター(U-330 HOYA社製)を装着した100 W 水銀灯(オスラム社製)により紫外光を30秒間照射したところ赤紫色に着色した。その吸収スペクトルは第1図に実線で示すものから点線で示すものに変化した。

次に、赤紫色着色状態の溶液にカットフィルター(日本真空光学社製)を装着した100 W の水銀灯により400 nm以上の可視光を1分間照射したところただちに消色し、元の透明の状態に変化した。この変化は可逆的に繰り返すことができた。

繰り返し耐久性(可逆的着色消色サイクル耐性)：

上記で合成した化合物の10 mgをポリメチルメタクリレート100 mgとともにTHF 1 mlに溶解し、これを  $1 \times 3\text{cm}$  角石英ガラス板上にスピンコーティング法により塗布、乾燥して記録層を作成した。この記録層の吸収スペクトルの560 nmにおける吸光度は0.050であった。この記録層にU-330フィルターを装着した

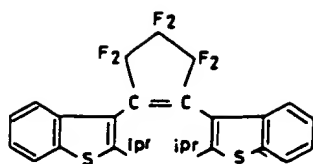
し、80℃の恒温槽に入れ、吸光度の変化を観察した。その結果を第3図に示してあるが、10日間経過しても吸光度の変化はほとんどなく、記録を安定に保存することができた。

#### 実施例2

容量50 mlの2つ口フラスコに、3-ブロモ-2-イソプロピルベンゾチオフェン1.28 g (5 mmol)とジエチルエーテル30 mlを入れ、窒素気流下で-78℃に冷却後、n-ブチリチウムヘキサン溶液5 mmolを滴下し、10分間攪拌した。次に、パーフルオロシクロペンテン403  $\mu\text{l}$  (3 mmol)を加えて、1時間反応させた後、2時間かけて室温に戻しながら攪拌した。反応終了後、1規定塩酸20 mlを加えた。その後、ジエチルエーテル50 mlで2回抽出し、エーテル層を蒸め、洗浄、乾燥後、エーテルを留去した。反応生成物をシリカゲルの分取プレートを用いて分離、精製した結果、下記構造式のジアリールエテン類0.44 g (収率28%)を得た。

(以下空白)





分析値:

(I)  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$  中)

$\delta$  (ppm) 1.26 (d, 12 H) 2.98  
(d, 2 H) 7.2~7.4 (m, 2 H) 7.6~7.8 (m, 2 H)

(II) MS (m/e) 524 ( $\text{M}^+$ )

フォトクロミック性:

実施例1と同様にして紫外光を照射したところ  
525 nm に吸収極大を持ち、赤色に変化した。

次に可視光を照射したところ元の状態に消色で  
き、この変化は可逆的で、100回以上繰り返し  
行うことができた。

4. 図面の簡単な説明

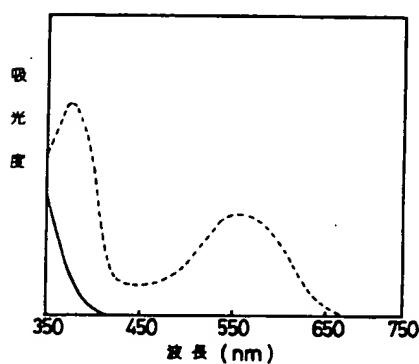
第1図は実施例1で合成した化合物のテトラヒ  
ドロフラン溶液中の吸収スペクトルの光変化を示

す図である。また、第2図は実施例1で作製した  
光記録層の紫外光および可視光の交互照射にと  
もなう560 nm における吸光度の変化を示したグ  
ラフである。第3図は実施例1で作製した光記録  
層の着色及び消色状態での80℃に於ける経日変  
化を示した図である。

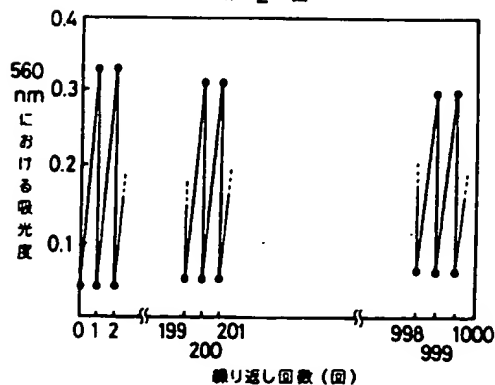
出願人 鐘紡株式会社



第1図



第2図



第3図

